

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-39497

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月20日

C 25 D 5/00  
3/30  
17/12B 7325-4K  
6686-4K  
7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 スズメッキ方法

⑯ 特 願 平1-173070

⑰ 出 願 平1(1989)7月6日

⑱ 発 明 者 平 形 薫 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 藤 井 昭 彦 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 小 間 弘 司 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 日本カーリット株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

スズメッキ方法

## 2. 特許請求の範囲

1 酸性スズメッキ浴から電気メッキ法によってスズメッキを行なうにあたり、耐食性金属基体上に、スズ酸化物と、イリジウム酸化物および／または白金とからなる被覆を有する電極を陽極として用いることを特徴とするスズメッキ方法。

2 スズ酸化物と、イリジウム酸化物および／または白金とからなる被覆のスズの含有量が3～80mol%である請求項1記載のスズメッキ方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸性スズメッキ浴から電気メッキ法によってスズメッキを行なう方法に関する。

(従来の技術)

鉄鋼業における表面処理としての酸性スズメッキ浴から電気スズメッキを行なう場合、近年までは可溶性スズ陽極が用いられていたが、このスズ

陽極は消耗が早く寸法安定性が悪いばかりでなく、槽電圧が高い、メッキ液の管理が難しい等の欠点を有していた。

このため最近では不溶性陽極が用いられるようになり、主として鉛合金あるいは白金電気メッキ—チタン陽極(Pt-Ti陽極)が用いられている。しかし鉛合金陽極は有害な鉛がメッキ液中に多量に入る、スズメッキ皮膜中に鉛が合金として析出して悪影響を与える等の欠点があるため、次第にPt-Ti陽極が多く用いられるようになってきた。

(発明が解決しようとする問題点)

上記Pt-Ti陽極は高価であるため、陽極コスト高の原因となるので、安価かつ長寿命でメッキ液を汚染することの無いスズメッキ方法の開発が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはスズメッキ方法において、使用する陽極の面から検討した。熱分解法によりチタン上に白金族金属酸化物を被覆した陽極について検討したが、価格としては上記Pt-Ti陽極よりも

低価格であるが、寿命の点ではPt-Ti陽極より僅かに長い程度なので満足できず、更に他の不溶性陽極について検討し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、酸性スズメッキ浴から電気メッキ法によってスズメッキを行なうにあたり、耐食性金属基体上に、スズ酸化物と、イリジウム酸化物および／または白金とからなる被覆を有する電極を陽極として用いることを特徴とするスズメッキ方法である。

スズ酸化物とイリジウム酸化物および／または白金とからなる被覆中のスズ酸化物の量が多すぎると槽電圧の上昇をまねき、逆に少なすぎると電極寿命が短くなるので、スズ酸化物の含有量は3～80mol%が好ましく、より好ましくは5～70mol%である。

耐食性金属として、バルブ金属が最適であり、チタン、ニオブ、タンタルまたはジルコニウムを使用するが、チタンが安価であり好ましい。

耐食性金属基体上にスズ酸化物と、イリジウム

酸化物および／または白金とからなる被覆を設ける方法は、例えば熱分解法による。すなわち塩化第一スズ等のスズ化合物、塩化イリジウム等のイリジウム化合物、塩化白金酸等の白金化合物をアルコールに溶解した塗布液を、予めサンドブラストあるいは塩酸、フッ化水素酸等によりエッチングした耐食性金属基体上に塗布して電気炉等により大気雰囲気中で400～600℃で加熱する。この操作を必要な回数だけ繰り返すことによりスズ酸化物とイリジウム酸化物および／または白金とからなる被覆を有する電極を得る。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を何等限定するものではない。

#### 実施例1

15×200×1mmのチタン板をトリクレンで脱脂した後、熱シュウ酸でエッチングして粗面化した基体に、Ir:Sn=3:7(モル比)となるように塩化イリジウム酸と塩化第一スズを秤量して、ブタノールを適量加えた塗布液を塗布して、大気

とからなる被覆を有する電極を得た。

この電極を陽極とし、実施例1と同一の条件でメッキ試験を行なった。75日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### 実施例3

15×200×1mmのチタン板を熱濃塩酸によりエッチングした基体に、Ir:Sn:Pt=7:1:2(モル比)となるように実施例2と同じ方法で作製した塗布液を塗布して、大気雰囲気中で電気炉により500℃で1時間加熱処理する操作を酸化イリジウムの量がイリジウム換算で14g/m<sup>2</sup>となるまで繰り返して、イリジウム酸化物、スズ酸化物および白金とからなる被覆を有する電極を得た。

この電極を陽極とし、実施例1と同一の条件でメッキ試験を行なった。79日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### 実施例4

雰囲気中で電気炉により500℃で1時間加熱処理する操作を酸化イリジウムの量がイリジウム換算で6g/m<sup>2</sup>となるまで繰り返して、イリジウム酸化物とスズ酸化物とからなる被覆を有する電極を得た。

この電極を陽極とし、チタン板を陰極として、酸化スズ25g/l、フェノールスルホン酸80g/l、50℃の酸性スズメッキ液を用いて、電流密度30A/dm<sup>2</sup>でメッキ試験を行なった。70日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### 実施例2

15×200×1mmのチタン板をサンドブラスト処理した基体に、Ir:Sn:Pt=4:4:2(モル比)となるように塩化イリジウム酸、塩化第一スズおよび塩化白金酸を秤量して、エタノールを適量加えた塗布液を塗布して、大気雰囲気中で電気炉により500℃で20分間加熱処理する操作を酸化イリジウムの量がイリジウム換算で9g/m<sup>2</sup>となるまで繰り返して、イリジウム酸化物と白金

15×200×1mmのチタン板を熱シュウ酸によりエッチングした基体に、Sn:Pt=3:7(モル比)となるように塩化第一スズと塩化白金酸を秤量して、アミルアルコールを適量加えた塗布液を塗布して、大気雰囲気中で電気炉により500℃で20分間加熱処理する操作を白金の量が14g/m<sup>2</sup>となるまで繰り返して、スズ酸化物と白金とからなる被覆を有する電極を得た。

この電極を陽極とし、実施例1と同一の条件でメッキ試験を行なった。71日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### 比較例1

実施例1と同一寸法の市販のPt-Ti電極(白金被覆厚み3.5μm)を陽極とし、実施例1と同一の条件でメッキ試験を行なった。18日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### 比較例2

実施例1と同一寸法の市販のIrO<sub>2</sub>-Ti電極

(IrO<sub>2</sub> 20g/m<sup>2</sup>)を陽極とし、実施例1と同一の条件でメッキ試験を行なった。25日経過後に槽電圧が10Vを超えたので陽極寿命と判断してメッキ試験を中断した。

#### (発明の効果)

本発明のスズメッキ方法で使用する陽極は安価であり、スズメッキ浴中で優れた耐久性を示すので、メッキ浴を汚染することなく長期間メッキを行なうことができる。

特許出願人 日本カーリット株式会社

**DERWENT-ACC-NO:** 1991-097002**DERWENT-WEEK:** 199114*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Tin-plating, for long-life electroplating  
using anode comprising corrosion-resistant  
metallic base with coating of tin- and  
iridium-oxide(s) and/or platinum

**INVENTOR:** FUJII A; HIRAKATA K ; KOMA K**PATENT-ASSIGNEE:** JAPAN CARLIT CO LTD[JCAR]**PRIORITY-DATA:** 1989JP-173070 (July 6, 1989)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 03039497 A	February 20, 1991	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 03039497A	N/A	1989JP-173070	July 6, 1989

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C25D3/30 20060101
CIPS	C25D17/12 20060101
CIPS	C25D5/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 03039497 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Electroplating Sn films from acidic bath, uses as anode electrode comprising corrosion-resistant metallic base having on it coating comprising Sn-oxide and Ir-oxides and/or Pt. Pref. the anode comprises coating contg. Sn at amt. of 3-80 mole %, (5-70 mole %). As the base metal for anode, pref. are valve metals e.g. Ti, Nb, Ta, and Zr, pref. is low-cost Ti. Anode is produced by coating sand-blasted and etched Ti etc. base with Sn-cpd. e.g. stannous chloride, Ir-cpd. e.g. Ir-chloride, and Pt-cpd. e.g. Pt-chloride, and heating it at 400-600 deg.C in air.

USE/ADVANTAGE - Enables long-life plating operation with low cost anode long durable in tin plating bath. @(3pp Dwg. No.0/0)

**TITLE-TERMS:** TIN PLATE LONG LIFE ELECTROPLATING ANODE  
COMPRISE CORROSION RESISTANCE METALLIC BASE  
COATING IRIIDIUM OXIDE PLATINUM

**DERWENT-CLASS:** M11

**CPI-CODES:** M11-A06; M11-C;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1991-041551